



AUSLEGESCHRIFT  
1 262 261

Int. Cl.: C 07 c  
B 01 d

Deutsche Kl.: 120 - 19/01

*BS*

Nummer: 1 262 261  
Aktenzeichen: B 67586 IV b/120  
Anmelddatag: 7. Juni 1962  
Auslegetag: 7. März 1968

1

Gegenstand des Hauptpatents 1 183 491 ist ein Verfahren zum Reinigen von polymerisierbaren Oleinkohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen vor der Polymerisation durch Behandeln mit mineralischen Absorptionsmitteln, bei dem man die Olefine durch die auf 50 bis 200°C erhitzte Absorptionschicht aus Aluminiumoxyd und/oder Eisenoxyd und gegebenenfalls Kieselsäure leitet.

Bei diesem Reinigungsverfahren polymerisiert ein unter 1 Gewichtsprozent liegender Anteil des Olefins 10 unter der katalytischen Wirkung des Aluminium- bzw. Eisenoxyd. Dabei werden die in den Olefinen enthaltenen Verunreinigungen nach bisher nicht aufgeklärten Reaktionen mit den Olefinen umgesetzt. Das Abtrennen der erhaltenen Umsetzungsprodukte 15 geht insofern leicht vonstatten, als die Umsetzungsprodukte schwer flüchtig sind. Die Reinigungswirkung des Verfahrens ist abhängig von der Temperatur, bei der das Verfahren betrieben wird; sie ist um so größer, je höher bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit die Temperatur am Reaktionsort ist.

Am vorteilhaftesten erhitzt man daher die Schichten auf Temperaturen, die gering unterhalb der Temperatur liegen, bei der die Polymerisation stürmisch beschleunigt wird und somit nicht mehr unter Kontrolle gehalten werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der Reinigung polymerisierbarer Oleinkohlenwasserstoffe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen vor der Polymerisation, wobei man die Olefine gemäß Patent 1 183 491 durch 30 eine aus 50 bis 200°C erhitzte Absorptionschicht aus Aluminiumoxyd und/oder Eisenoxyd und gegebenenfalls Kieselsäure leitet, besonders vorteilhafte Ergebnisse erhält, wenn man die Olefine mindestens mit einer solchen Strömungsgeschwindigkeit durch 35 die Absorptionschicht leitet, daß der physikalische Übergangswiderstand der Reinigungsreaktion praktisch verschwindet.

Der physikalische Übergangswiderstand einer durch Feststoffe katalysierten in der Gasphase ablaufenden chemischen Reaktion ist in bekannter Weise abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit der gasförmigen Reaktionsteilnehmer (vgl. S. Traustel, Modellgesetze der Vergasung und Verhüttung, Akademie-Verlag Berlin, 1949, S. 56). Er nimmt mit 40 steigender Strömungsgeschwindigkeit ab und geht oberhalb einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit asymptotisch gegen Null. Diese bestimmte Strömungsgeschwindigkeit ermittelt man unter gleichbleibenden Bedingungen von Druck, Temperatur und Art des 45 Katalysators, indem man die Geschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit von der Strömungs-

Verfahren zum Reinigen  
von polymerisierbaren Oleinkohlenwasserstoffen

Zusatz zum Patent: 1 183 491

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft, 6700 Ludwigshafen

Als Erfinder benannt:

Dr. Karl Wisseroth, 6700 Ludwigshafen;  
Richard Scholl, 6718 Grünstadt

2

geschwindigkeit mißt. Im Falle der beim Verfahren der Erfindung ablaufenden Reaktion ist die Güte der Reinigungswirkung ein Maß für die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion.

Die Reinigungswirkung des Verfahrens läßt sich an den gereinigten Olefinen am zweckmäßigsten derart ermitteln, daß man die Olefine nach bekannten Methoden zu hochmolekularen Verbindungen polymerisiert und bestimmt, wieviele Teile Polymerisat je Stunde und je Teil Polymerisationskatalysator gebildet werden. Diese sogenannte Katalysatoraktivität kann also als Maß für die Reinigungswirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens herangezogen werden.

Um zu ermitteln, bei welcher Strömungsgeschwindigkeit der physikalische Übergangswiderstand der Reinigungsreaktion praktisch verschwindet, bestimmt man die Katalysatoraktivität der Polymerisationsreaktion der gereinigten Olefine in Abhängigkeit von deren Strömungsgeschwindigkeit bei der erfindungsgemäßen Reinigungsreaktion. Wie die Ergebnisse zeigen, nimmt die Katalysatoraktivität oberhalb einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit nur noch gering zu. Bei dieser Strömungsgeschwindigkeit ist dann also der physikalische Übergangswiderstand der Reinigungsreaktion praktisch verschwunden.

Die übrigen Verfahrensmaßnahmen sind die gleichen, wie sie im Hauptpatent beschrieben werden.

Zweckmäßig wird das Verfahren der Erfindung derart vorgenommen, daß man das zu reinigende Olefin ständig im Kreis durch den mit Reinigungs-material gefüllten Turm bewegt, die Hauptmenge des durch den Turm geleiteten Olefins zu der Roholefin-

seite zurückführt und nur einen geringen Anteil der Polymerisationsvorrichtung zuleitet. Diese Kreisföhrung des Olefins kann nun auf mannigfache Weise, z. B. unter nahezu konstantem Druck mit Hilfe einer Gasumwälzpumpe, bewerkstelligt werden.

Auch ist es zweckmäßig, die Reinigungstürme bei einem gegebenen Schüttungsvolumen so zu bauen, daß ihre Höhe gegenüber ihrem Durchmesser verhältnismäßig groß ist. Für die mit dem Schüttungsvolumen gegebene Verweilzeit ist der zu erzielende Reinigungseffekt um so günstiger, je relativ kleiner der Turmquerschnitt ist, weil der höheren Strömungsgeschwindigkeit wegen der physikalische Übergangswiderstand entsprechend geringer ist.

### Beispiel

Eine Durchführungsform des Verfahrens wird durch die beiliegende Abbildung veranschaulicht. Das zu reinigende Äthylen, das aus einer Ölspaltanlage stammt und mit Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Acetylen, Äthan, Methan und anderen ihrer Natur nach unbekannten Verbindungen verunreinigt ist, wird bei 1 über einen Kompressor 2 dem Kopf eines Reinigungsturmes 3 und dann nach Passieren des Turmes über einen Ölabscheider 4 durch Leitung 5 einer Polymerisationsanlage zugeführt. Über Ventil 6 kann ein Teil des gereinigten Äthylen und über Ventil 7 der Überschuß der Kompressorleistung auf die Saugseite des Kompressors geleitet werden.

Der auf Temperaturen zwischen 100 und 120°C erhitzte Reinigungsturm 3 enthält 270 l von Aluminiumoxydstücken, die durch Zerkleinern von Strängen mit einem Durchmesser von 3 mm erhalten wurden. Die Kompressionsleistung des Kompressors beträgt 40 kg Äthylen je Stunde.

a) Ventil 6 wird geschlossen. Aus dem Reinigungsturm werden über die Leitung 5 10 kg Äthylen je Stunde der Polymerisationsanlage zugeführt. Der Überschuß der Kompressionsleistung von 30 kg Äthylen je Stunde wird über Ventil 7 auf die Saugseite des Kompressors zurückgeführt. Aus dem Ölabscheider 4 werden stündlich 10 g eines braunen Öls entnommen. Im Reinigungsturm herrscht ein Druck von 35 ata. Das gereinigte Äthylen wird in einer Polymerisationsanlage in Gegenwart eines Chromoxyd enthaltenden Katalysators bei einem Druck von 35 ata polymerisiert.

b) Durch unterschiedliche Einstellung der Ventile 6 und 7 wird die Menge des durch den

Reinigungsturm geleiteten Äthylen derart variiert, daß jeweils 20, 30 und bei geschlossenem Ventil 7 40 kg Äthylen je Stunde durch den Reinigungsturm 3 geleitet werden. Es werden jeweils 10 kg je Stunde an gereinigtem Äthylen der Polymerisationsanlage zugeführt.

c) Die Anlage wird mit einem Kompressor, der eine Kompressionsleistung von 75 kg je Stunde hat, betrieben, wobei Ventil 7 geschlossen ist, so daß 75 kg Äthylen je Stunde durch den Reinigungsturm geleitet werden. Es werden 10 kg je Stunde des gereinigten Äthylen der Polymerisationsanlage zugeführt.

Bei der Arbeitsweise nach a), b) und c) werden jeweils 10 kg Polyäthylen je Stunde erhalten. Es wird die Katalysatoraktivität bei der Polymerisation der nach den verschiedenen Arbeitsweisen gereinigten Äthylenproben ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

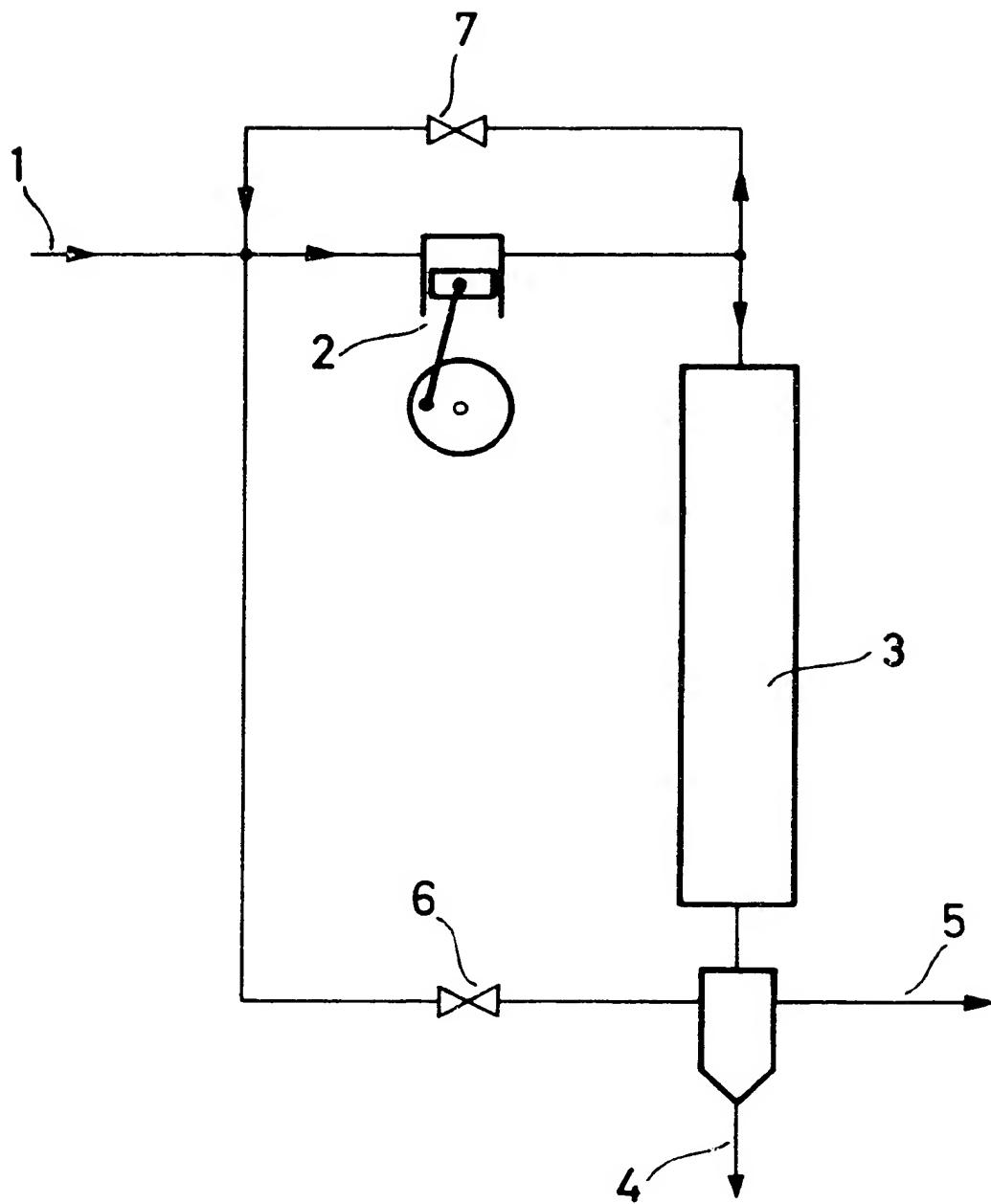
Verfahrensweise nach	Durch den Reinigungsturm geleitete Menge an Äthylen Kilogramm je Stunde	Katalysatoraktivität Gramm Polymerat je Gramm Katalysator · Stunde
a)	10	600
b)	20	9200
b)	30	16400
b)	40	20000
c)	75	22000

Wie die Ergebnisse zeigen, nimmt die Katalysatoraktivität nur noch geringfügig zu, wenn mehr als 40 kg Äthylen je Stunde durch den Reinigungsturm geleitet werden.

### Patentanspruch:

Verfahren zum Reinigen von polymerisierbaren Olefinkohlenwasserstoffen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen vor der Polymerisation, bei dem man die Olefine gemäß Patent 1 183 491 durch eine auf 50 bis 200°C erhitzte Absorptionschicht aus Aluminiumoxyd und/oder Eisenoxid und gegebenenfalls Kieselsäure leitet, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine mindestens mit einer solchen Strömungsgeschwindigkeit durch die Absorptionschicht leitet, daß der physikalische Übergangswiderstand der Reinigungsreaktion praktisch verschwindet.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**